

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110934

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08F210/16

C08F 4/642

C08J 5/00

(21)Application number : 07-272428

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 20.10.1995

(72)Inventor : SAITO JUN  
KAWAMOTO HISAFUMI  
KAGEYAMA AKIKO  
HATADA KOICHI  
OKI YOSHIYUKI

(54) PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMER, ITS PRODUCTION, AND ITS MOLDED ITEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a propylene-ethylene copolymer having good stiffness and low-temp. heat sealability by selecting a propylene-ethylene copolymer having a specified structure.

SOLUTION: This copolymer comprises 0.01-15mol% ethylene units and 99.99-85mol% propylene units and has the following characteristics: in the chain structure determined by nuclear magnetic resonance spectrometry, the fraction of a triad comprising propylene-ethylene-propylene(PFP) units and the total ethylene unit content (C2) satisfy the relation expressed by formula I; the fraction of a triad comprising three consecutive ethylene units (EEE) and the total ethylene unit content (C2) satisfy the relation expressed by formula II; the ratio of the number of all the  $\alpha$ ,  $\beta$ -methylene carbon atoms to the total propylene units is 0-1.2mol%; the wt. average mol.wt. is 50,000-1,500,000; and the ratio of wt. average mol.wt. to number average mol.wt. is 1.2-3.8.

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PFP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$$

$$0 \leq EEE \leq 0.0033 \times C2 + 0.0010$$

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

20.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

abandonment

[Date of final disposal for application]

04.10.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

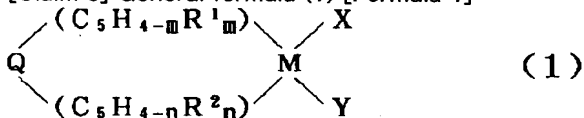
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the propylene-ethylene copolymer which consists of 99.99-85 mols of 0.01-15 mol % and propylene units of ethylene units. a) The chain structure by the nuclear-magnetic-resonance spectrum is a-1. In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (PEP) and the total ethylene unit content (C2) which carry out a chain to a propylene unit-ethylene unit-propylene unit, formula (I)  $0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$  The relation of (I), and a-2 In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (EEE) and the total ethylene unit content (C2) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain, formula (II)  $0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$  It has the relation of (II) and is a-3. The 0-1.2-mol range of the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to all propylene units and beta-methylene carbon number is %. b) Weight average molecular weight (Mw) is 50,000-1,500,000, and it is c. Propylene-ethylene copolymer characterized by the ratios (Mw/Mn) of the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) being 1.2-3.8.

[Claim 2] Between the melting point (Tm) of a copolymer, and total ethylene unit content (C2), it is a formula (III).  $-8.1 \times C2 + 156.0 \leq Tm \leq -4.4 \times C2 + 165.0$  (III) Propylene-ethylene copolymer according to claim 1 which has relation.

[Claim 3] General formula (1) [Formula 1]



the transition-metals atom chosen from the group which M becomes from titanium, a zirconium, and a hafnium among a formula — They are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-nR<sub>2</sub>n). (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-mR<sub>1</sub>m) X and Y are the same — or — difference — That R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are the same or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 which is different from each other, These may combine with two carbon atoms on a cyclopentadienyl ring, may form one or more hydrocarbon rings, and may be further permuted by the hydrocarbon group. Or the substituent cyclopentadienyl group m and whose n it is a silicon content hydrocarbon group and are the integers of 1-3 is expressed. Q is chosen from the group which consists of a hydrocarbon group, an unsubstituted silylene radical, and a hydrocarbon permutation silylene radical (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-mR<sub>1</sub>m) — and (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-nR<sub>2</sub>n) the divalent radical which can construct a bridge — it is — under existence of the catalyst which consists of chiral transition-metals compound and aluminosilane which are expressed It is the propylene-ethylene copolymer which consists of 99.99-85 mols of 0.01-15 mol % and propylene units of ethylene units characterized by copolymerizing ethylene and a propylene. a) The chain structure by the nuclear-magnetic-resonance spectrum is a-1. In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (PEP) and the total ethylene unit content (C2) which carry out a chain to a propylene unit-ethylene unit-propylene unit, formula (I)  $0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$  The relation of (I), and a-2 In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (EEE) and the total ethylene unit content (C2) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain, formula (II)  $0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$  It has the relation of (II) and is a-3. The 0-1.2-mol range of the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to all propylene units and beta-methylene carbon number is %. b) Weight average molecular weight (Mw) is 50,000-1,500,000, and it is c. The manufacture approach of a propylene-ethylene copolymer that the ratios (Mw/Mn) of the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) are 1.2-3.8.

[Claim 4] For M in a general formula (1), a zirconium or a hafnium atom, and X and Y are [ a chiral transition-metals compound / R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> / the same or ] same or the halogen atom which is different from each other or a hydrocarbon group, and the manufacture approach of the according to claim 3 propylene-ethylene copolymer whose alkyl group of carbon numbers 1-20 and Q which are different from each other are a dialkyl silylene radical.

[Claim 5] It is the propylene-ethylene copolymer which consists of 99.99-85 mols of 0.01-15 mol % and propylene units of ethylene units. a) The chain structure by the nuclear-magnetic-resonance spectrum is a-1. In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (PEP) and the total ethylene unit content (C2) which carry out a chain to a propylene unit-ethylene unit-propylene unit, formula (I)  $0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$  The relation of (I), and a-2 In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (EEE) and the total ethylene unit content (C2) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain, formula (II)  $0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$  It has the

relation of (II) and is a-3. The 0-1.2-mol range of the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to all propylene units and beta-methylene carbon number is %. b) Weight average molecular weight (Mw) is 50,000-1,500,000, and it is c. Mold goods characterized by fabricating the propylene-ethylene copolymer whose ratios (Mw/Mn) of the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) are 1.2-3.8 as a molding material.

[Claim 6] Mold goods according to claim 5 which injection molded the propylene-ethylene copolymer.

[Claim 7] Mold goods according to claim 5 which carried out extrusion molding of the propylene-ethylene copolymer.

[Claim 8] Mold goods according to claim 5 whose mold goods are films.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a propylene-ethylene copolymer, in more detail, this invention has the chain of a characteristic ethylene unit, and relates to very few [ and ] narrow propylene-ethylene copolymer and its manufacture approach of a molecular weight distribution of a propylene unit. [ of the amount of different-species association ] Moreover, it is related with the mold goods which fabricated this propylene-ethylene copolymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although widely adopted as the field of a film etc. taking advantage of the description which the conventional propylene-ethylene copolymer is low crystallinity as compared with a linear crystalline polypropylene homopolymer, and has a low glass transition point, constraint is received, and other applicable fields require improvement in various properties, in order to apply to these fields.

[0003] For example, even in the film field currently used most widely, even by requiring low-temperature heat-sealing nature and sacrificing rigidity of a film in a Prior art from a viewpoint of energy saving, the method of reducing the melting point of a copolymer is adopted, and it is requested strongly that the rigidity which is an opposite property, and low-temperature heat-sealing nature are reconciled.

[0004] Although these conventional propylene-ethylene copolymers carry out copolymerization of ethylene and the propylene using a titanium catalyst and are usually manufactured, it is expected that the improvement in many properties of the propylene-ethylene copolymer obtained by these copolymerization approaches has reached the limitation mostly, and the manufacture approach of the olefin (\*\*) polymer which carries out the polymerization (\*\*) of the olefin using the catalyst which combined the metallocene with which catalyst systems differ, and aluminoxane is variously considered by recent years.

[0005] For example, although it is indicated by JP,3-12406,A, JP,3-12407,A, and chemistry Letters (CHEMISTRY LETTERS, pp 1853-1856, 1989) that the high stereoregularity polypropylene which carried out the polymerization of the propylene and obtained it using the catalyst which consists of a silicon bridge formation mold metallocene which has specific structure, and aluminoxane has narrow molecular weight distribution, has high-melting, and has high rigidity further, the concrete technique about a propylene-ethylene copolymer is not indicated.

[0006] Moreover, Tsutsui and others uses the catalyst system which consists of ethylene screw (1-indenyl) sill KONIUMU dichloride and methyl aluminoxane. About the propylene-ethylene copolymer obtained by copolymerizing a propylene and ethylene Even if the stereoregularity specified per meso chain of two propylene units (mm; die ADDO) is the same as the thing of the copolymer obtained from the conventional titanium system catalyst component The melting point of the propylene-ethylene copolymer obtained from this metallocene-aluminoxane system catalyst is low as compared with the copolymer obtained from a titanium system catalyst component, and It is considered that it originates in the numerousness [ the propylene unit in the propylene-ethylene copolymer with which the cause was acquired from the metallocene-aluminoxane system catalyst ] of different-species association (T. Tsutsui et al. POLYMER, 30, and 1350 (1989)). The numerousness [ this propylene unit ] of different-species association originates in 2 and 1 insertion reaction and 1, and 3 insertion reaction advancing at the rate of a constant ratio by the polymerization reaction of the propylene using these well-known metallocene catalysts to a polymerization almost advancing by 1 and 2 insertion reaction by the polymerization of the propylene which used the titanium system catalyst.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When it is used for a molding material, for example, a film, in the propylene-ethylene copolymer by the conventional technique, it is very difficult to reconcile good rigidity and low-temperature heat-sealing nature.

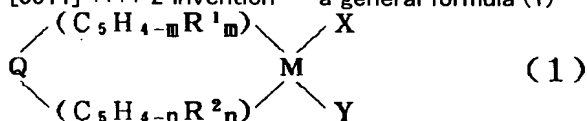
[0008] This invention sets it as that object to offer the mold goods of the propylene-ethylene copolymer with which good rigidity and low-temperature heat sealing were compatible, its manufacture approach, and this copolymer.

[0009] As a result of inquiring wholeheartedly that this invention person etc. should attain the above-mentioned object, the characteristic chain of an ethylene unit, It succeeds in manufacturing the amount of different-species association of very few propylene units, and the propylene-ethylene copolymer which has a narrow molecular weight distribution. Moreover, a header and this invention were completed more for about [ that manufacture of the film with which the propylene-ethylene copolymer which has the specific structure acquired by this manufacture approach has simultaneously good rigidity and low-temperature heat-sealing nature, or the heat-resistant outstanding injection-molded product is possible ] or a moldability being good.

[0010]

[Means for Solving the Problem] \*\*\*\* 1 invention is a propylene-ethylene copolymer which consists of 99.99-85 mols of 0.01-15 mol % and propylene units of ethylene units. a) The chain structure by the nuclear-magnetic-resonance spectrum is a-1. In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (PEP) and the total ethylene unit content (C2) which carry out a chain to a propylene unit-ethylene unit-propylene unit, formula (I)  $0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$  The relation of (I), and a-2 In three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO), between the molar fractions (EEE) and the total ethylene unit content (C2) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain, formula (II)  $0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$  It has the relation of (II) and is a-3. The 0-1.2-mol range of the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to all propylene units and beta-methylene carbon number is %. b) Weight average molecular weight (Mw) is 50,000-1,500,000, and it is c. The ratio (Mw/Mn) of the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) is the propylene-ethylene copolymer characterized by what is been 1.2-3.8.

[0011] \*\*\*\* 2 invention — a general formula (1) — [Formula 2]



the transition-metals atom chosen from the group which M becomes from titanium, a zirconium, and a hafnium among a formula — They are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group ( $C_5H_4-nR^2_n$ ). ( $C_5H_4-mR^1_m$ ) X and Y are the same — or — difference — That R1 and R2 are the same or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 which is different from each other, These may combine with two carbon atoms on a cyclopentadienyl ring, may form one or more hydrocarbon rings, and may be further permuted by the hydrocarbon group. Or the substituent cyclopentadienyl group m and whose n it is a silicon content hydrocarbon group and are the integers of 1-3 is expressed. Q is chosen from the group which consists of a hydrocarbon group, an unsubstituted silylene radical, and a hydrocarbon permutation silylene radical ( $C_5H_4-mR^1_m$ ) — and ( $C_5H_4-nR^2_n$ ) the divalent radical which can construct a bridge — it is — under existence of the catalyst which consists of chiral transition-metals compound and aluminoxane which are expressed It is the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 1 invention characterized by copolymerizing ethylene and a propylene.

[0012] Moreover, \*\*\*\* 3 invention is mold goods characterized by fabricating the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention as a molding material.

[0013]

[Embodiment of the Invention] the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention — setting — the chain structure of a copolymer, i.e., total ethylene unit content, (C2), and the chain unit molar fraction (PEP) of a monomer — and (EEE) — and all alpha and beta-methylene carbon number is the value computed based on the measurement result in 67.20MHz by  $^{13}C$  nuclear-magnetic-resonance spectrum which used the mixed solution of o-dichlorobenzene / pile-ized benzene-bromide = 8 / double quantitative ratio of 20 % of the weight of polymer concentration, and 130 degrees C. As a measuring device, for example, a JEOL-GX270NMR measuring device (JEOL Co., Ltd. make) can be used.

[0014] the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention — an ethylene unit — 0.01-15-mol% — desirable — 0.05-12-mol% — it is % of 0.05-10-mol the copolymer to contain especially preferably. If the original property as a copolymer is lost as total ethylene unit content is less than [ 0.01mol% ], and 15-mol% is exceeded, when the crystallinity of a copolymer falls, thermal resistance will also fall.

[0015] It can set per three monomer chains in a propylene-ethylene copolymer principal chain (TORIADDO) used in this description. The vocabulary of "the molar fraction (PEP) which carries out a chain to a propylene unit → ethylene unit → propylene unit", and "the molar fraction (EEE) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain" The TORIADDO unit in the propylene-ethylene copolymer principal chain measured with  $^{13}C$  (Macromolecules 15 and 1150) (1982) C nuclear-magnetic-resonance spectrum proposed according to angle 5 (M. Kakugo) etc., The chain of a propylene and ethylene, respectively "The molar fraction in the case of carrying out a chain to a propylene unit → ethylene unit → propylene unit (PEP)", And "the molar fraction (EEE) in case an ethylene unit → ethylene unit → ethylene unit and three ethylene units continue" was meant, and it was based on the above-mentioned proposal of angle 5 also about the imputed decision of the peak of  $^{13}C$  nuclear-magnetic-resonance spectrum in \*\*\*\* 1 invention.

[0016] In the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention, the molar fraction (PEP) which carries out a chain to a propylene unit → ethylene unit → propylene unit When the chain unit (TORIADDO) of the monomer which continued three pieces is taken into consideration in all the propylenes and ethylene unit in a copolymer principal chain, Propylene unit → ethylene unit → it is a rate of an abundance ratio to all the TORIADDO chain units of the chain unit which carries out a chain to a propylene unit, and it is shown that it is high, the ratio, i.e., run DAMUNESU, of the isolated ethylene unit inserted per propylene, so that a TORIADDO molar fraction (PEP) is high.

[0017] In the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention, the molar fraction (PEP) which carries out a chain to a propylene unit → ethylene unit → propylene unit between the total ethylene unit content in a copolymer (C2, unit: mol%) A formula (I)  $0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130$  It has the relation of (I). Preferably A formula (I')  $0.0070 \times C2 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.011$  the relation of (I') — especially — desirable — formula [ ] (I'') — it has the relation of  $0.0070 \times C2 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0090$  (I'').

[0018] Propylene unit → ethylene unit → the propylene-ethylene copolymer with the molar fraction (PEP) more excessive than the above-mentioned formula (I) which carries out a chain to a propylene unit is not yet found out in the technical range of this invention. On the other hand, when too little [ a molar fraction (PEP) ], the low-temperature heat-sealing nature of the film obtained from the copolymer gets worse.

[0019] On the other hand, the molar fraction (EEE) in which an ethylene unit carries out a three-piece chain When the chain unit (TORIADDO) of the monomer which continued three pieces is taken into consideration in all the propylenes and ethylene unit in a copolymer principal chain, Ethylene unit → ethylene unit → an ethylene unit and an ethylene unit are the rates of an abundance ratio to all the TORIADDO chain units of the chain unit which carries out a three-piece chain, and the ratio to which an ethylene unit exists in block in a copolymer becomes high, so that a TORIADDO molar fraction (EEE) is high.

[0020] In the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention, the molar fraction (EEE) which carries out a chain to an ethylene unit → ethylene unit → ethylene unit between the total ethylene unit content in a copolymer (C2, unit: mol%) A formula (II)  $0 \leq \text{EEE} \leq 0.00033 \times C_2 + 0.0010$  It has the relation of (II). Preferably A formula (II')  $0.00033 \times C_2 - 0.0028 \leq \text{EEE} \leq 0.00033 \times C_2 + 0.0005$  It has the relation of formula (II'')  $0.00033 \times C_2 - 0.0022 \leq \text{EEE} \leq 0.00033 \times C_2$  (II'') for the relation of (II') preferably especially.

[0021] Ethylene unit → ethylene unit → when the molar fraction (EEE) which carries out a chain to an ethylene unit is more excessive than the range of the above-mentioned formula (II), the low-temperature heat-sealing nature of the film obtained from the copolymer gets worse. On the other hand, when too little [ a molar fraction (EEE) ], in the technical range of this invention, it is not yet found out.

[0022] The rate (N\*\*\*\*) to the total propylene unit content (C3) of all alpha and beta-methylene carbon number [ be / it / under / this / description / setting ] It can set in the propylene-ethylene copolymer principal chain chain measured with <sup>13</sup>C nuclear-magnetic-resonance spectrum based on the approach proposed by Tsutsui (T. Tsutsui) etc. (1989) (POLYMER, 30, and 1350). It is a rate of an abundance ratio (N\*\*\*\*, unit: mol%) to the total propylene unit content (C3) of all alpha and beta-methylene carbon number, and is a 100 times as many numeric value as the numeric value defined as N\*\*\*\* in this reference. This value reflects the amount of different-species association resulting from 2 of the propylene in a \*\*\*\* cage and a copolymer, and 1-insertion reaction in the spectrum of alpha resulting from 1 of a propylene cut following on 2 of a propylene, and 1-insertion reaction, 2-insertion reaction, and the insertion reaction of ethylene, and beta-methylene carbon.

[0023] the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to the all [ set to the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention, and ] propylene unit content in a copolymer principal chain (C3, unit: mol), and beta-methylene carbon number (unit: mol) — the 0-1.2-mol range of % — it is — desirable — 0-0.5-mol% — it is 0-0.2-mol% especially preferably. If the ratio (N\*\*\*\*) of all alpha to the total propylene unit content in a copolymer principal chain (C3, unit: mol) and beta-methylene carbon number (unit: mol) is too large, the rigidity and thermal resistance of a Plastic solid of a copolymer will fall.

[0024] Different-species association of a propylene hardly exists, but the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention has the chain structure of the copolymer principal chain with which the ethylene unit was combined in the copolymer in random.

[0025] Using o-dichlorobenzene solution of 0.05 % of the weight of polymer concentration, a mixed polystyrene gel column (for example, PSKgel GMHby TOSOH CORP.6-HT) is used for the weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) of a propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention as a column with gel permeation chromatography (GPC), and they are based on the measurement result in 135 degrees C. As a measuring device, GPC-150C (Waters make) can be used, for example.

[0026] the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention — weight average molecular weight (Mw) — 50,000-1,500,000 — it is the range of 100,000-1,000,000 preferably. Since the melting fluidity of a copolymer falls [ weight average molecular weight (Mw) ] when excessive, a moldability falls, and in too little, the reinforcement of a Plastic solid falls.

[0027] the ratio (Mw/Mn) to the number average molecular weight (Mn) of the weight average molecular weight (Mw) of the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention — 1.2-3.8 — it is 1.5-3.5 preferably. The ratio (Mw/Mn) to the number average molecular weight (Mn) of this weight average molecular weight (Mw) is the scale of molecular weight distribution, if this ratio (Mw/Mn) is too large, molecular weight distribution will become large too much, and the low-temperature heat-sealing nature of the film which fabricates a copolymer and is obtained gets worse. On the other hand, as for less than 1.2 propylene-ethylene copolymer, the ratio (Mw/Mn) is not yet found out in the technical range of this invention.

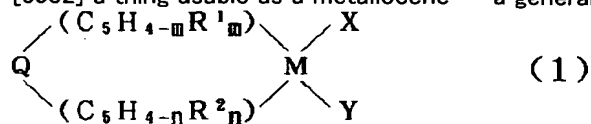
[0028] The propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention originates in having these structural features. The melting point (Tm) of a propylene-ethylene copolymer between the total ethylene unit contents in a copolymer (C2, unit: mol%) A formula (III),  $-8.1 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -4.4 \times C_2 + 165.0$  It has the relation of (III). Depending on structure conditions A formula (III')  $-7.2 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -4.9 \times C_2 + 165.0$  The relation which is (III'), and also formula (III'') It has the relation of  $-6.3 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -5.4 \times C_2 + 165.0$  (III'').

[0029] A DSC7 mold differential scan calorimetric analysis meter (Perkin-Elmer make) is used for this melting point. Temperature up of the propylene-ethylene copolymer is carried out from a room temperature to 230 degrees C under the temperature-up condition for 30-degree-C/. After part [ for -20 degrees-C/ ] lowering the temperature to -20 degrees C after maintenance for 10 minutes at this temperature and holding for 10 minutes at this temperature, it is the value of the peak temperature which showed the maximum amount of endoergic at the time of fusion under the temperature-up conditions for 20-degree-C/.

[0030] Although there will be especially no limit if the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 1 invention is an approach the propylene-ethylene copolymer obtained satisfies said each requirement, the manufacture approach using the specific metallocene catalyst of \*\*\*\* 2 invention is suitable.

[0031] In \*\*\*\* 2 invention, it is used as a catalyst combining chiral transition-metals compound and aluminoxane as a specific metallocene.

[0032] a thing usable as a metallocene -- a general formula (1) -- [Formula 3]



the transition-metals atom chosen from the group which M becomes from titanium, a zirconium, and a hafnium among a formula -- They are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group (C<sub>5</sub>H<sub>4-n</sub>R<sup>2</sup><sub>n</sub>). (C<sub>5</sub>H<sub>4-m</sub>R<sup>1</sup><sub>m</sub>) X and Y are the same -- or -- difference -- That R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 which is different from each other, These may combine with two carbon atoms on a cyclopentadienyl ring, may form one or more hydrocarbon rings, and may be further permuted by the hydrocarbon group. Or the substituent cyclopentadienyl group m and whose n it is a silicon content hydrocarbon group and are the integers of 1-3 is expressed. Q is chosen from the group which consists of a hydrocarbon group, an unsubstituted silylene radical, and a hydrocarbon permutation silylene radical (C<sub>5</sub>H<sub>4-m</sub>R<sup>1</sup><sub>m</sub>) -- and (C<sub>5</sub>H<sub>4-n</sub>R<sup>2</sup><sub>n</sub>) the divalent radical which can construct a bridge -- it is -- it is the chiral transition-metals compound expressed.

[0033] Preferably, in a general formula (1), M is a zirconium or a hafnium atom, and that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or the alkyl group of carbon numbers 1-20 which is different from each other, and X and Y are the same, or the halogen atom which is different from each other or a hydrocarbon group and the chiral transition-metals compound whose Q is a dialkyl silylene radical.

[0034] As an example of a chiral transition-metals compound expressed with a general formula (1), rac-dimethyl silylene screw (2-methyl - 4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl - 4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) zirconium dimethyl, rac-ethylene screw (2-methyl - 4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) hafnium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl indenyl) zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl indenyl) hafnium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-naphthyl indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-naphthyl indenyl) zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene screw (2-methyl-4-naphthyl indenyl) hafnium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) titanium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) titanium dichloride, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) zirconium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dimethyl is mentioned.

[0035] Among these transition-metals compounds, especially a desirable thing Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Dimethyl silylene (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3' and 5'-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) zirconium dimethyl, Dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, It is dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) (2', 4', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dimethyl.

[0036] Although the meso object metallocene of un-chiral structure may carry out a byproduction at the time of composition of these chiral metallocenes, it does not interfere, even if all do not need to be chiral metallocenes and the meso object is being mixed in a actual activity. However, although it is based also on the amount of mixing of a meso object, and propylene-ethylene copolymerization activity in case mixture with a meso object is used, the atactic polymer which carries out a polymerization is removed from a meso object by well-known approaches, such as solvent extraction, and propylene-ethylene copolymerization obtained may satisfy the requirements for \*\*\*\* 1 invention.

[0037] As it is, combining aluminoxane, although these chiral metallocenes are good also as a catalyst, they may be made into particle-like support at the time of \*\*, and may be used for it. As such particle-like support, it is inorganic or an organic compound and 5-300 micrometers of 10-200-micrometer granularity or spherical particle solid-states are preferably used for particle diameter.

[0038] As an inorganic compound used for support, such mixture, such as SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, and MgO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, and a conjugated compound 2O<sub>3</sub>, for example, SiO<sub>2</sub>-aluminum, SiO<sub>2</sub>-MgO, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-aluminum2O<sub>3</sub>-MgO,

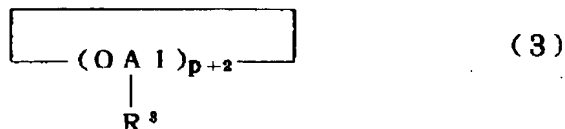
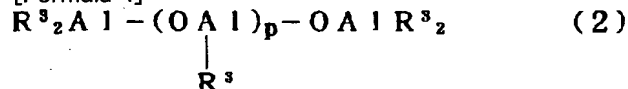
etc. are mentioned. In these, what uses SiO<sub>2</sub> or aluminum 2O<sub>3</sub> as a principal component is desirable.

[0039] Moreover, as an organic compound used for support, the polymer or the copolymer, styrene polymer, or copolymer of an alpha olefin of the carbon numbers 2-12, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, is mentioned.

[0040] In the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 2 invention, the aluminoxane combined with a transition-metals compound [ chiral / as a catalyst component ] is an organoaluminium compound expressed with a general formula (2) or (3).

[0041]

[Formula 4]



[0042] the inside of a formula, and R<sup>3</sup> — a carbon number — 1-6 — it is the hydrocarbon group of 1-4 preferably, and, specifically, a cycloalkyl radical, aryl groups, etc., such as alkenyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, an isobutyl radical, a pentyl radical, and a hexyl group, an allyl group, 2-methyl allyl group, a propenyl radical, an isopropenyl radical a 2-methyl-1-propenyl radical, and a butenyl group a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical, be mentioned among these especially a desirable thing — an alkyl group — it is — every — even if R<sup>3</sup> is the same, it may differ. p — the integer of 4-30 — it is — desirable — 6-30 — it is 8-30 especially preferably.

[0043] These aluminoxane may be used not only combining one sort but combining two kinds or more, and can also be used together with alkylaluminum compounds, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, triisobutylaluminum, and dimethyl aluminum chloride.

[0044] Aluminoxane can be prepared under well-known various conditions. Specifically, the following approaches can be illustrated.

- (1) The approach to which trialkylaluminium is made to react with direct water using organic solvents, such as toluene and the ether.
- (2) The salts which have trialkylaluminium and water of crystallization, for example, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, and the approach of making it react.
- (3) The moisture which carried out impregnation to trialkylaluminium, silica gel, etc., and the approach to which it is made to react.
- (4) How to mix trimethylaluminum and triisobutylaluminum and make it react with direct water using organic solvents, such as toluene and the ether.
- (5) The salts which mix trimethylaluminum and triisobutylaluminum and have water of crystallization, for example, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, and the approach of making it react.
- (6) The approach to which trimethylaluminum is made to react further after carrying out impregnation of the moisture to silica gel etc. and making triisobutylaluminum react.

[0045] In the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 2 invention, although it is used as a catalyst combining said metallocene and aluminoxane, the range of 10-100,000 mols of 50-50,000 mols of aluminum atoms in aluminoxane of the amount of each catalyst component used is 100-30,000 mols especially preferably preferably to one mol of transition-metals atoms in a metallocene.

[0046] Although the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention can be manufactured by copolymerizing a propylene and ethylene in \*\*\*\* 2 invention under existence of the catalyst which consists of the above-mentioned combination A propylene (\*\*) polymerization process well-known as a polymerization method can be used. Aliphatic hydrocarbon, such as butane, a pentane, a hexane, a heptane, and an isooctane, Alicycle group hydrocarbons, such as a cyclopentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, To aromatic hydrocarbon, such as toluene, a xylene, and ethylbenzene, and a pan The slurry copolymerization method which carries out the polymerization of a propylene and the ethylene in inert solvents, such as a gasoline fraction and a hydrogenation Diesel oil fraction, \*\*\*\*\* is [ the gaseous-phase copolymerization method for carrying out bulk copolymerization using the propylene itself as a solvent, and copolymerization of a propylene and ethylene in a gaseous phase ] also employable. Moreover, copolymerization can be carried out also in which format of continuous system, a batch process, and a half-batch process.

[0047] On the occasion of copolymerization of a propylene and ethylene, a catalyst as stated above may supply what mixed a metallocene and both the components of aluminoxane in the inert solvent beforehand to the copolymerization system of reaction, and may supply a metallocene and aluminoxane to the copolymerization system of reaction independently, respectively. Furthermore, a small amount of alpha olefin in an inert solvent, and after specifically carrying out the polymerization reaction per one mol of transition metals in a metallocene, and of about 0.001-10kg of the alpha olefins and carrying out preliminary activation of the catalyst, it is also effective for the



catalyst which combined a metallocene and aluminoxane in advance of this copolymerization of a propylene and ethylene to obtaining the last propylene-ethylene copolymer with good particle shape to carry out this copolymerization of a propylene and ethylene again.

[0048] As an alpha olefin usable to preliminary activation, ethylene, a propylene, a butene, a pentene, a hexene, octene, 4-methyl-1-pentene, etc. are mentioned to the alpha olefin of carbon numbers 2-12, and a concrete target, and ethylene, a propylene, and 4-methyl-1-pentene are used especially preferably.

[0049] In \*\*\*\* 2 invention, although copolymerization of a propylene and ethylene is performed by said polymerization method to the bottom of existence of said catalyst or the catalyst by which preliminary activation was carried out, the polymerization conditions as the propylene polymerization by the well-known Ziegler type catalyst with the usually same copolymerization conditions are adopted. namely, polymerization temperature: -50-150 degree C -- desirable -10-100 degrees C and polymerization preassure force: atmospheric-pressure -7MPa -- desirable -- 0.2-5MPa -- it is -- a propylene and ethylene -- curing units -- it supplies secret and a copolymerization reaction is usually carried out for 1 minute to about 20 hours. In addition, on the occasion of copolymerization, the hydrogen of the optimum dose for molecular weight control can be added like the conventional copolymerization approach.

[0050] After copolymerization termination of a propylene and ethylene, the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention is obtained through tail end processes, such as well-known catalyst deactivation down stream processing, a catalyst residue clearance process, and a desiccation process, if needed.

[0051] In the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 2 invention, by copolymerizing ethylene and a propylene, it is controlled by 1 and 2-insertion reaction in the insertion reaction of a propylene, and different-species association is hardly generated, but on the other hand, the continuous insertion reaction of ethylene is controlled in the insertion reaction of ethylene, and an ethylene unit combines with the bottom of existence of the catalyst which combined said metallocene and aluminoxane in a copolymer in random.

[0052] Consequently, in the manufacture approach of the propylene-ethylene copolymer \*\*\*\* 2 invention, the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention which has the amount of different-species association and the narrow molecular weight distribution of the monomer chain which supports random-association of an ethylene unit, and very few propylene units is obtained.

[0053] In the mold goods of \*\*\*\* 3 invention to the propylene-ethylene copolymer of \*\*\*\* 1 invention Various additives, such as a bulking agent of an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, a nucleating agent, lubricant, a flame retarder, an anti blocking agent, a coloring agent, minerals, or the quality of organic, and further various synthetic resin are blended if needed. With a powder condition, Or using a melting kneading machine, in the temperature of 190-350 degrees C, it cuts in the shape of a grain further, changes into a pellet condition, and offers as a molding material after grade heating melting kneading for 20 seconds - 30 minutes.

[0054] as the fabricating method -- various kinds -- the well-known method of fabricating polypropylene, for example, injection molding, extrusion molding, foaming, blow molding, etc. can be adopted, and various mold goods, such as various industrial use injection-molding components, various containers, a non-oriented film, an uniaxial stretched film, a biaxially oriented film, a sheet, a pipe, and fiber, can be obtained by these approaches.

[0055]

[Example] An example and the example of a comparison explain this invention to a detail further.

1) After nitrogen gas permutes the curing units made from stainless steel with an agitator of content volume 100dm<sup>3</sup> equipped with the manufacture example 1 dip wing of a propylene-ethylene copolymer, the inside of curing units -- n-hexane 50dm<sup>3</sup> and the toluene solution (the Tosoh Akzo make --) of methyl aluminoxane MMAO and concentration: 2 mol/dm<sup>3</sup> by aluminum atom conversion Trade name : 2.0 mols; and as a metallocene Chiral dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) 2' and 4' -- the dimethyl silylene (2 --) which are 5'-trimethylcyclopentadienyl hafnium dichloride 0.09mmol and a meso object Mixture with 3 and 5'-trimethylcyclopentadienyl (2', 3', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride 0.01mmol was thrown in at the temperature of 20 degrees C with toluene 0.5dm<sup>3</sup>.

[0056] Then, after carrying out temperature up of the inside of curing units to 45 degrees C, while supplying continuously the gaseous mixture which consists of propylene 93.9mol%, ethylene 6.0mol%, and 0.1 mol % of hydrogen in curing units with the speed of supply for 8dm(s)3/ The temperature in curing units was held at 45 degrees C, and copolymerization of a propylene and ethylene was performed for 4 hours, discharging continuously out of curing units from the valve in which a part of gaseous mixture which exists in the gaseous-phase section in curing units was separately attached by the gaseous-phase section in curing units so that a pressure may be maintained at 0.4MPa(s).

[0057] An unreacted propylene, ethylene, and hydrogen were emitted out of curing units after polymerization reaction termination, 2-propanol 3dm<sup>3</sup> was supplied in curing units, it agitated for 10 minutes in 30 degrees C, and deactivation of the catalyst was carried out. Hydrogen chloride water-solution (concentration: 12 mol/dm<sup>3</sup>) 0.2dm<sup>3</sup> and methanol 8dm<sup>3</sup> were added succeedingly, and it processed for 30 minutes in 60 degrees C. After processing termination, churning was stopped, the hydrogen chloride water solution and methanol of tales doses were added except for a part for a water phase part from the curing-units lower part, and the same actuation was repeated. subsequently, sodium-hydroxide water-solution (concentration: 5 mol/dm<sup>3</sup>) 0.02dm<sup>3</sup> and water 2dm<sup>3</sup> -- and it added methanol 2dm<sup>3</sup> and churning processing was carried out for 10 minutes in 30 degrees C. After repeating twice actuation of adding water 8dm<sup>3</sup> further, carrying out churning processing for 10 minutes in 30 degrees C after stopping churning and removing a part for a water phase part from the curing-units lower part after processing, and

removing a part for a water phase part, 2.4kg of propylene-ethylene copolymers obtained by extracting a polymer slurry from curing units, and filtering and drying it was made into the assessment sample of an example 1.

[0058] Except having used toluene 50dm<sup>3</sup> instead of n-hexane used in the example 1 as an example 2 polymerization solvent, and having made into propylene 90.5mol%, ethylene 9.5mol%, and hydrogen 0 the presentation of the gaseous mixture supplied in curing units, and having made polymerization temperature into 30 degrees C, the propylene-ethylene copolymer was manufactured on the same conditions as an example 1, and the assessment sample of an example 2 was obtained.

[0059] Except having made into hydrogen 0 the presentation of the gaseous mixture supplied in example 3 curing units propylene 96.8mol% and ethylene 3.2mol%, and having made polymerization temperature into 50 degrees C, the propylene-ethylene copolymer was manufactured on the same conditions as an example 1, and the assessment sample of an example 3 was obtained.

[0060] Except having made into propylene 84.8mol%, ethylene 15.1mol%, and 0.1 mol % of hydrogen the presentation of the gaseous mixture which uses toluene 50dm<sup>3</sup> instead of n-hexane used in the example 1 as an example 4 polymerization solvent, and is supplied in curing units, the propylene-ethylene copolymer was manufactured on the same conditions as an example 1, and the assessment sample of an example 4 was obtained.

[0061] As example 5 metallocene Chiral dimethyl silylene (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) 2' and 4' — the dimethyl silylene (2 —) which are 5'-trimethylcyclopentadienyl zirconium dichloride 0.09mmol and a meso object The mixture of 3 and 5-trimethylcyclopentadienyl (2', 3', and 5'-trimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride 0.01mmol is used. The presentation of the gaseous mixture supplied in curing units And propylene 91.1mol%, Except having considered as ethylene 8.8mol% and 0.1 mol % of hydrogen, after carrying out copolymerization of propylene-ethylene, and purification of a copolymer on the same conditions as an example 4, the solvent section containing a copolymer was extracted from curing units.

[0062] This solution was taught to solvent reduced pressure distilling-off equipment, since the copolymer whole quantity was dissolving into the extracted solvent, under reduced pressure, 95% of toluene was distilled off in 70 degrees C, the back, it cooled at 25 degrees C, methanol 20dm<sup>3</sup> was supplied, the copolymer was deposited, filtration and desiccation were performed, the propylene-ethylene copolymer was manufactured, and the assessment sample of an example 5 was obtained. [0063] Instead of the catalyst (a metallocene and methyl aluminoxane) used in the example of comparison 1 example 1 A type titanium catalyst component by Ti conversion at the time of \*\*\*\*\* 0.28mmol(s), The catalyst which combined diisopropyl dimethoxysilane 8mmol for triethylaluminum as the third component of 80mmol(s) and a catalyst is used. The polymerization pressure force with the speed of supply which can be held to 0.69MPa(s), without teaching 0.5 mols of hydrogen to curing units, and discharging an unreacted gaseous mixture out of curing units succeedingly, before supplying the gaseous mixture of a propylene and ethylene to curing units Except having supplied the gaseous mixture which consists of propylene 93.4mol% and ethylene 6.6mol% of presentation to curing units for 2 hours, and having made polymerization temperature into 60 degrees C, it processed like the example 1, the propylene-ethylene copolymer was manufactured, and the assessment sample of the example 1 of a comparison was obtained.

[0064] Copolymerization of a propylene and ethylene and the purification process of a copolymer were carried out on the same conditions as an example 1 except having used the mixture of rac-ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride 0.09mmol [ chiral / as example of comparison 2 metallocene ], and meso-ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride 0.01mmol which is a meso object. Since the copolymer whole quantity was dissolving into the solvent when the solvent section containing a copolymer was extracted from curing units, reduced pressure distilling off of a solvent, deposit of the copolymer by the methanol charge, filtration, and desiccation were henceforth performed like the example 5, it obtained the propylene-ethylene copolymer, and made it the assessment sample of the example 2 of a comparison.

[0065] 2) The following physical properties were measured about each assessment sample obtained in the physical-properties assessment examples 1-5 and the examples 1 and 2 of a comparison of a propylene-ethylene copolymer. An assessment result is shown in a table 1.

[0066] a) Total ethylene unit content : measure with <sup>13</sup>C nuclear-magnetic-resonance spectrum. (Unit: mol%) b TORIADDO molar fraction (PEP): Three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO) measure with the molar fraction and <sup>13</sup>C nuclear-magnetic-resonance spectrum which are the chain of a "propylene unit -> ethylene unit -> propylene unit."

c) TORIADDO molar fraction (EEE) : three monomer chain units in a copolymer principal chain (TORIADDO) measure with the molar fraction and <sup>13</sup>C nuclear-magnetic-resonance spectrum which are the chain of an "ethylene unit -> ethylene unit -> ethylene unit."

d) Measure with the ratio (N\*\*\*\*):<sup>13</sup>C nuclear-magnetic-resonance spectrum of all alpha and beta-methylene carbon number to a total propylene unit content (C3). (Unit: mol%) e It measures by weight-average-molecular-weight (Mw):GPC.

f) Number average molecular weight (Mn) : It measures by GPC.

g) Melting point (Tm) : It measures by GPC. [(Unit: degree C) 0067]

[A table 1]

番 号	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
全エチレン							
含有率(mol%)	3.22	4.41	2.05	7.14	14.3	6.50	4.88
トリアド分率							
(PEP)( $\times 10^{-2}$ )	2.78	3.69	1.66	5.70	10.44	4.60	4.00
トリアド分率							
(EEE)( $\times 10^{-2}$ )	0.00	0.06	0.00	0.12	0.34	0.40	0.06
$\alpha$ , $\beta$ -メチレン炭素							
数比率N $\alpha$ $\beta$ (mol%)	0.07	0.07	0.07	0.08	0.20	<0.01	1.41
重量平均分子量							
(Mw) ( $\times 10^4$ )	18.9	90.0	18.5	35.3	7.2	19.0	25.8
平均分子量比							
(Mw/Mn)	2.3	2.8	2.2	1.7	2.2	4.1	2.0
融 点 (Tm)							
( $^{\circ}\text{C}$ )	139.7	137.4	150.0	116.1	115.3	139.5	109.5

[0068] 3) In the propylene-ethylene copolymer 100 weight section obtained in the injection-molding example 6 example 1 of propylene-ethylene copolymer mold goods, the tetrakis [methylene-3-(3'-5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane 0.1 weight section and the calcium stearate 0.1 weight section were mixed. This mixture was extruded using the monopodium pellet mill of 40mm of diameters of a screw set as the extrusion temperature of 230 degrees C, and the copolymer pellet was obtained. The obtained pellet was injection molded with the injection molding machine with the melting resin temperature of 230 degrees C, and the die temperature of 50 degrees C, and the test piece of a JIS form was produced.

[0069] Except having used the propylene-ethylene copolymer obtained in the example 1 of example of comparison 3 comparison, it processed on the same conditions as an example 6, and the test piece of a JIS form was produced.

[0070] 4) After leaving the test piece produced in the heat-resistant assessment example 6 and the example 3 of a comparison of mold goods for 72 hours in the interior of a room with a% [ of relative humidity ] of 50, and a room temperature of 23 degrees C, based on JIS K 7207, the deflection temperature (HDT) (unit: degree C) under the bending stress of 45.1 N/cm<sup>2</sup> was measured, and thermal resistance was evaluated. The deflection temperature (HDT) of the test piece of an example 6 and the example 3 of a comparison was 101 degrees C and 95 degrees C, respectively. It is shown that thermal resistance is so good that deflection temperature (HDT) is high.

[0071] 5) In the propylene-ethylene copolymer 100 weight section obtained in the shaping example 7 example 1 of a propylene-ethylene copolymer film, the tris (2, 4-G t-buthylphenyl) FOSU fight 0.1 weight section, the tetrakis [methylene-3-(3'-5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane 0.05 weight section, and the calcium stearate 0.08 weight section were mixed. This mixture was extruded using the monopodium pellet mill of 40mm of diameters of a screw set as the extrusion temperature of 230 degrees C, and the copolymer pellet was obtained. About the obtained pellet, the film with 25 micrometers [ in thickness ] and a width of face of 300mm was produced by the T-die method the condition for melting extrusion temperature [ of 210 degrees C ], cooling roller temperature [ of 30 degrees C ], and line speed/of 20m.

[0072] Except having used the propylene-ethylene copolymer obtained in the example 1 of example of comparison 4 comparison, it processed on the same conditions as an example 7, and the film with 25 micrometers [ in thickness ] and a width of face of 300mm was produced by the T-die method.

[0073] 6) About the film which produced the film in the assessment trial example 7 and the example 4 of a comparison of a film, heat-sealing temperature and Young's modulus (lengthwise direction: MD, longitudinal direction:TD) were measured by the following approach.

[0074] a) Heat-sealing temperature : heat seal a film under seal pressure 0.098MPa and the conditions for [ seal time amount ] 1 second with a heat dip type seal thermometry machine (Product made from an Oriental energy machine). Next, as a heat-sealing part comes in the center, it performs a tensile test the condition for 300mm/in tension rate, and it makes [ the film heat sealed is cut in width of face of 15mm, ] stress at the time of fracture the heat-sealing reinforcement of a film, and heat-sealing temperature (unit: degree C) required to set heat-sealing reinforcement to 0.027MPa(s) / 15mm is measured.

[0075] b) Young's modulus : measure the tensile strength (unit: N/mm<sup>2</sup>) of MD (lengthwise direction)/TD (longitudinal direction) based on ASTM D882.

[0076] The heat-sealing temperature of the film which produced the film in the example 7 and the example 4 of a comparison, and the measurement result of Young's modulus were as follows.

[A table 2]

	ヒートシール温度 (°C)	ヤング率(N/mm <sup>2</sup> )	
		MD(縦方向)	TD(横方向)
実施例 7	135	550	560
比較例 4	141	530	540

It is shown that rigidity is so high that Young's modulus is high in the lower one of heat-sealing temperature being advantageous on [ from a viewpoint of energy saving ] industrial production.

[0077]

[Effect of the Invention] Different-species association by the insertion reaction of a propylene hardly existed, the ethylene unit joined together in random, and the propylene-ethylene copolymer of this invention is a narrow copolymer of molecular weight distribution, as shown in the table 1 of an example. Consequently, the mold goods which used the propylene-ethylene copolymer of this invention as the molding material have the low-temperature heat-sealing nature which was [ in / again / the film ] excellent with good rigidity in good thermal resistance in the injection-molded product as compared with the mold goods of the propylene-ethylene copolymer which has the same melting point manufactured with the conventional technique which uses a titanium catalyst, and can extend the application field limited in the conventional propylene-ethylene copolymer.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110934

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>C08F210/16  
4/642  
C08J 5/00

識別記号

MJM  
MFG  
CES

F I

C08F210/16  
4/642  
C08J 5/00MJM  
MFG  
CES

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平7-272428

(22) 出願日 平成7年(1995)10月20日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 齋藤 純

千葉県君津市幸師2丁目20番3号

(72) 発明者 川本 尚史

石川県金沢市窪5丁目582番地

(72) 発明者 景山 明子

千葉県市川市若宮3丁目10番2号

(72) 発明者 畑田 浩一

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(72) 発明者 大木 義之

千葉県山武郡横芝町横芝2417番地の3

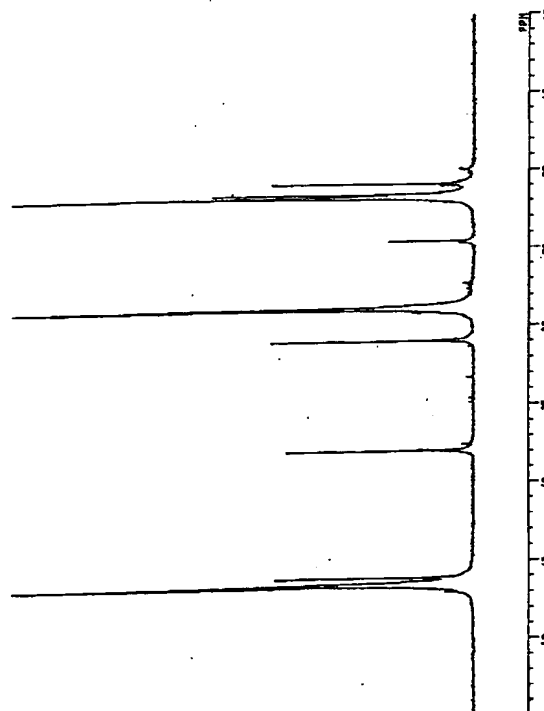
(74) 代理人 井理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プロピレン-エチレン共重合体およびその製造方法ならびにその成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れた成形品、低温ヒートシール性と剛性とが両立したフィルムの得られるプロピレン-エチレン共重合体およびその製造方法、ならびに成形品を提供する。

【解決手段】 エチレン単位を0.01~15mol%含有するプロピレン-エチレン共重合体であって、核磁気共鳴スペクトルによる連鎖構造において、トリアッド分率(PEP)、トリアッド分率(EEE)および $\alpha$ 、 $\beta$ -メチレン炭素数比率( $N\alpha\beta$ )が特定範囲にあり、重量平均分子量が50,000~1,500,000、かつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.2~3.8であることを特徴とするプロピレン-エチレン共重合体。この共重合体は、特定のキラルな遷移金属化合物(メタロセン)とアルミノキサンとを組み合わせた触媒の存在下に、エチレンとプロピレンとを共重合させることにより製造することができる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単位0.01～1.5mol%およびプロピレン単位99.99～8.5mol%からなるプロピレン-エチレン共重合体であって、

a) 核磁気共鳴スペクトルによる連鎖構造が、

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130 \quad (I)$$

の関係、および

a-2) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアド)において、エチレン単位が3個連鎖する分

$$0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010 \quad (II)$$

の関係を有し、かつ

a-3) 全プロピレン単位に対する全 $\alpha$ 、 $\beta$ -メチレン炭素数の比率( $N_{\alpha\beta}$ )が0～1.2mol%の範囲であり、

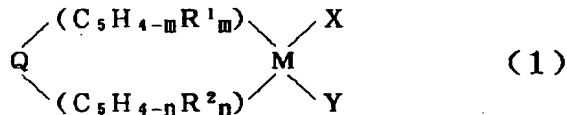
b) 重量平均分子量(Mw)が50,000～1,500,000であり、かつ

$$-8.1 \times C2 + 156.0 \leq Tm \leq -4.4 \times C2 + 165.0 \quad (III)$$

の関係を有する請求項1記載のプロピレン-エチレン共重合体。

【請求項3】 一般式(1)

【化1】



(式中、Mはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群から選択される遷移金属原子、XおよびYは同一または相異なる水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $(C_5H_4-mR^1_m)$ および $(C_5H_4-nR^2_n)$ は、 $R^1$ および $R^2$ が同一または相異なる炭素数1～20の炭化水素基、これらはシクロペンタジエニル環上の2個の炭素原子と結合して1以上の炭化水素環を形成していてもよくさらに炭化水素基で置換されていてもよい、また

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130 \quad (I)$$

の関係、および

a-2) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアド)において、エチレン単位が3個連鎖する分

$$0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010 \quad (II)$$

の関係を有し、かつ

a-3) 全プロピレン単位に対する全 $\alpha$ 、 $\beta$ -メチレン炭素数の比率( $N_{\alpha\beta}$ )が0～1.2mol%の範囲であり、

b) 重量平均分子量(Mw)が50,000～1,500,000であり、かつ

c) 重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)の比( $Mw/Mn$ )が1.2～3.8であるプロピレン-エチレン共重合体の製造方法。

【請求項4】 キラルな遷移金属化合物が、一般式(1)中のMがジルコニウムまたはハフニウム原子、XおよびYは同一または相異なるハロゲン原子または炭化水素基、 $R^1$ および $R^2$ は同一または相異なる炭素数1～20

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130 \quad (I)$$

a-1) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアド)において、プロピレン単位-エチレン単位-プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(I)

率(EEE)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(II)

c) 重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)の比( $Mw/Mn$ )が1.2～3.8であることを特徴とするプロピレン-エチレン共重合体。

【請求項2】 共重合体の融点(Tm)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(III)

はケイ素含有炭化水素基であり、mおよびnが1～3の整数である置換シクロペンタジエニル基を表し、Qは炭化水素基、非置換シリレン基および炭化水素置換シリレン基よりなる群より選択される $(C_5H_4-mR^1_m)$ および $(C_5H_4-nR^2_n)$ を架橋可能な2個の基である)で表されるキラルな遷移金属化合物およびアルミノキサンからなる触媒の存在下に、エチレンとプロピレンとを共重合することを特徴とする、エチレン単位0.01～1.5mol%およびプロピレン単位99.99～8.5mol%からなるプロピレン-エチレン共重合体であって、

a) 核磁気共鳴スペクトルによる連鎖構造が、

a-1) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアド)において、プロピレン単位-エチレン単位-プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(I)

率(EEE)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(II)

のアルキル基およびQがジアルキルシリレン基である請求項3記載のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法。

【請求項5】 エチレン単位0.01～1.5mol%およびプロピレン単位99.99～8.5mol%からなるプロピレン-エチレン共重合体であって、

a) 核磁気共鳴スペクトルによる連鎖構造が、

a-1) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアド)において、プロピレン単位-エチレン単位-プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(I)

の関係、および

a-2) 共重合体主鎖中における 3 個のモノマー連鎖単位 (トリアド) において、エチレン単位が 3 個連鎖する分

$$0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$$

の関係を有し、かつ

a-3) 全プロピレン単位に対する全  $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素数の比率 ( $N_{\alpha\beta}$ ) が 0 ~ 1.2 mol % の範囲であり、

b) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 50,000 ~ 1,500,000 であり、かつ

c) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) の数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.2 ~ 3.8 であるプロピレン-エチレン共重合体を成形材料として成形したことを特徴とする成形品。

【請求項 6】 プロピレン-エチレン共重合体を射出成形した請求項 5 記載の成形品。

【請求項 7】 プロピレン-エチレン共重合体を押出し成形した請求項 5 記載の成形品。

【請求項 8】 成形品がフィルムである請求項 5 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン-エチレン共重合体に関し、さらに詳しくは、特徴的なエチレン単位の連鎖を有し、プロピレン単位の異種結合量の極めて少ない、かつ分子量分布の狭いプロピレン-エチレン共重合体およびその製造方法に関する、また、このプロピレン-エチレン共重合体を成形した成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のプロピレン-エチレン共重合体は、線状の結晶性ポリプロピレン単重合体に比較して低結晶性であり低いガラス転移点を有する特徴を生かしてフィルム等の分野に広く採用されているが、その他の応用分野では制約を受けており、これらの分野に応用するために各種特性の向上が要求されている。

【0003】 たとえば、最も広く使用されているフィルム分野においてさえ、省エネルギーの観点から低温ヒートシール性が要求され、従来の技術においてはフィルムの剛性を犠牲にしてまで共重合体の融点を低下させる方法が採用されており、相反する性質である剛性と低温ヒートシール性を両立させることが強く要望されている。

【0004】 これらの従来のプロピレン-エチレン共重合体は、通常、チタン触媒を用いてエチレンとプロピレンとを共重合させて製造されるが、これらの共重合方法で得られるプロピレン-エチレン共重合体の諸特性の向上はほぼ限界に達しているとみられており、近年では、触媒系の異なるメタロセンとアルミノキサンを組み合わせた触媒を用いてオレフィン (共) 重合するオレフィン (共) 重合体の製造方法が種々検討されている。

【0005】 たとえば、特定の構造を有するケイ素架橋

率 (E E E) と全エチレン単位含有率 (C 2) との間に、式 (II)

(II)

型メタロセンとアルミノキサンからなる触媒を用いてプロピレンを重合して得た高立体規則性ポリプロピレンが、分子量分布が狭く、高融点を有し、さらに高剛性を有することが、特開平 3-12406 号公報、特開平 3-12407 号公報、ケミストリーレターズ (CHEMISTRY LETTERS, pp 1853-1856, 1989) に開示されているが、プロピレン-エチレン共重合体についての具体的技術は開示されていない。

【0006】 また、筒井らはエチレンビス (1-インデニル) シルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンとからなる触媒系を用いて、プロピレンとエチレンを共重合して得られたプロピレン-エチレン共重合体について、2 個のプロピレン単位のメソ連鎖単位 (mm; ダイアド) で規定された立体規則性が、従来のチタン系触媒成分から得られる共重合体のものと同じであっても、このメタロセン-アルミノキサン系触媒から得られたプロピレン-エチレン共重合体の融点はチタン系触媒成分から得られる共重合体に比較して低いこと、そしてその原因がメタロセン-アルミノキサン系触媒から得られたプロピレン-エチレン共重合体中におけるプロピレン単位の異種結合の多さに起因していると考察している (T. Tsutsui et al. POLYMER, 30, 1350 (1989))。このプロピレン単位の異種結合の多さは、チタン系触媒を用いたプロピレンの重合では、ほとんど 1, 2 挿入反応によって重合が進行するのに対して、これらの公知のメタロセン触媒を用いるプロピレンの重合反応では、一定比率で 2, 1 挿入反応および 1, 3 挿入反応が進行していることに起因している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術によるプロピレン-エチレン共重合体では、それを成形材料、たとえばフィルムに用いた場合、良好な剛性と低温ヒートシール性とを両立させることが極めて難しい。

【0008】 本発明は、良好な剛性と低温ヒートシールが両立したプロピレン-エチレン共重合体およびその製造方法、ならびにこの共重合体の成形品を提供することを、その目的とする。

【0009】 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、エチレン単位の特徴的連鎖、極めて少ないプロピレン単位の異種結合量、そして狭い分子量分布を有するプロピレン-エチレン共重合体を製造することに成功し、またこの製造方法で得られた特定構造を有するプロピレン-エチレン共重合体が、良好な剛性と低温ヒートシール性を併有するフィルムやより耐熱性の優れた射出成形品の製造が可能ばかりか成形性も良好なところを見出し、本発明を完成した。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本第1発明は、エチレン単位0.01~15mol%およびプロピレン単位99.9~85mol%からなるプロピレン-エチレン共重合体であって、

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130 \quad (I)$$

の関係、および

a-2) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアッド)において、エチレン単位が3個連鎖する分

$$0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010$$

の関係を有し、かつ

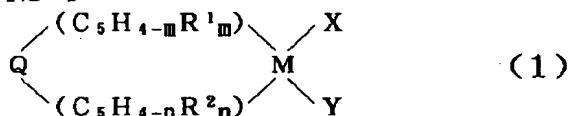
a-3) 全プロピレン単位に対する全 $\alpha$ 、 $\beta$ -メチレン炭素数の比率( $N_{\alpha\beta}$ )が0~1.2mol%の範囲であり、

b) 重量平均分子量(Mw)が50,000~1,500,000であり、かつ

c) 重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.2~3.8である、ことを特徴とするプロピレン-エチレン共重合体である。

【0011】本第2発明は、一般式(1)

【化2】



(式中、Mはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群から選択される遷移金属原子、XおよびYは同一または相異なる水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-<sub>m</sub>R<sup>1</sup>)および(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-<sub>n</sub>R<sup>2</sup>)は、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が同一または相異なる炭素数1~20の炭化水素基、これらはシクロペンタジエニル環上の2個の炭素原子と結合して1以上の炭化水素環を形成していてもよくさらに炭化水素基で置換されていてもよい、またはケイ素含有炭化水素基であり、mおよびnが1~3の整数である置換シクロペンタジエニル基を表し、Qは炭化水素基、非置換シリレン基および炭化水素置換シリレン基よりなる群より選択される(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-<sub>m</sub>R<sup>1</sup>)および(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-<sub>n</sub>R<sup>2</sup>)を架橋可能な2価の基である)で表されるキラルな遷移金属化合物およびアルミノキサンからなる触媒の存在下に、エチレンとプロピレンとを共重合することを特徴とする本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法である。

【0012】また、本第3発明は、本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体を成形材料として成形したことを特徴とする成形品である。

【0013】

【発明の実施の形態】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体において、共重合体の連鎖構造、すなわち全エチレン単位含有率(C2)、モノマーの連鎖単位分率(PEP)および(E E E)ならびに全 $\alpha$ 、 $\beta$ -メチレン炭素数は、ポリマー濃度20重量%の $\alpha$ -ジクロロベンゼン/重化臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用いた<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルによる67.20MHz、130℃における測定結果に基づき算出した値である。測定装置として、たとえばJEOL-GX270NMR測定装置(日本電子(株)製)を使用することができる。

a) 核磁気共鳴スペクトルによる連鎖構造が、

a-1) 共重合体主鎖中における3個のモノマー連鎖単位(トリアッド)において、プロピレン単位-エチレン単位-プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(I)

率(E E E)と全エチレン単位含有率(C2)との間に、式(II)

(II)

ン/重化臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用いた<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルによる67.20MHz、130℃における測定結果に基づき算出した値である。測定装置として、たとえばJEOL-GX270NMR測定装置(日本電子(株)製)を使用することができる。

【0014】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体は、エチレン単位を0.01~15mol%、好ましくは0.05~12mol%、特に好ましくは0.05~10mol%の含有する共重合体である。全エチレン単位含有率が0.01mol%未満であると共重合体としての本来の特性が失われ、また15mol%を超えると共重合体の結晶性が低下することにより耐熱性も低下する。

【0015】本明細書中で用いる、プロピレン-エチレン共重合体主鎖中の3個のモノマー連鎖単位(トリアッド)における、「プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)」、および「エチレン単位が3個連鎖する分率(E E E)」の用語は、角五(M. Kakugo)等によって提案された(Macromolecules 15, 1150 (1982))<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるプロピレン-エチレン共重合体主鎖中のトリアッド単位での、プロピレンおよびエチレンの連鎖がそれぞれ、「プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する場合の分率(PEP)」、および「エチレン単位→エチレン単位→エチレン単位とエチレン単位が3個連続する場合の分率(E E E)」を意味し、本第1発明において、<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルのピークの帰属決定についても角五らの上記提案に基づいた。

【0016】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体において、プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)は、共重合体主鎖中の全プロピレンおよびエチレン単位において、3個連続した単量体の連鎖単位(トリアッド)を考慮した場合、プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する連鎖単位の、全トリアッド連鎖単位に対する存在比率であり、トリアッド分率(PEP)が高いほどプロピレン単位に挟まれた、孤立エチレン単位の比率、すなわちランダムネスが高いことを示す。

【0017】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体においては、プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)が、共重合体中の全エ

20

30

40

50



チレン単位含有率(C 2、単位: mol %)との間に、式 (I)

$$0.0070 \times C2 - 0.0020 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0130 \quad (I)$$

の関係を有し、好ましくは式 (I')

$$0.0070 \times C2 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.011 \quad (I')$$

の関係を、特に好ましくは式 (I'')

$$0.0070 \times C2 \leq PEP \leq 0.0070 \times C2 + 0.0090 \quad (I'')$$

の関係を有する。

【0018】プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位と連鎖する分率(PEP)が、上記式(I)よりも過大なプロピレン-エチレン共重合体は、本発明の技術範囲においては未だ見出されていない。一方、(PEP)分率が過小な場合には、共重合体から得られたフィルムの低温ヒートシール性が悪化する。

【0019】一方、エチレン単位が3個連鎖する分率(EEE)は、共重合体主鎖中の全プロピレンおよびエチレン単位において、3個連続した単量体の連鎖単位(ト

$$0 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0010 \quad (II)$$

の関係を有し、好ましくは式 (II')

$$0.00033 \times C2 - 0.0028 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 + 0.0005 \quad (II')$$

の関係を、特に好ましくは式 (II'')

$$0.00033 \times C2 - 0.0022 \leq EEE \leq 0.00033 \times C2 \quad (II'')$$

の関係を有する。

【0021】エチレン単位→エチレン単位→エチレン単位と連鎖する分率(EEE)が、上記式(II)の範囲よりも過大な場合には、共重合体から得られたフィルムの低温ヒートシール性が悪化する。一方、(EEE)分率が過小な場合は、本発明の技術範囲においては未だ見出されていない。

【0022】本明細書中において、全 $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素数の全プロピレン単位含有量(C 3)に対する割合( $N_{\alpha\beta}$ )は、筒井(T. Tsutsui)等によって提案(POLYMER, 30, 1350 (1989))された方法に基づき<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるプロピレン-エチレン共重合体主鎖鎖中における、全 $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素数の全プロピレン単位含有量(C 3)に対する存在比率( $N_{\alpha\beta}$ , 単位: mol %)であり、同文献中に $N_{\alpha\beta}$ と定義されている数値の100倍の数値である。この値は、プロピレンの2, 1-挿入反応に引き続いておきる、プロピレンの1, 2-挿入反応およびエチレンの挿入反応に起因する $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素のスペクトルに基づいており、共重合体中におけるプロピレンの2, 1-挿入反応に起因する異種結合量を反映する。

【0023】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体において、共重合体主鎖中における全プロピレン単位含有量(C 3、単位: mol)に対する全 $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素数(単位: mol)の比率( $N_{\alpha\beta}$ )は0~1.2 mol %の範囲であり、好ましくは0~0.5 mol %、特に好ましくは0~0.2 mol %である。共重合体主鎖中における全プロピレン単位含有量(C 3、単位: mol)に対する全 $\alpha$ ,  $\beta$ -メチレン炭素数(単位: mol)の比率( $N_{\alpha\beta}$ )が大きすぎ

リアッド)を考慮した場合、エチレン単位→エチレン単位→エチレン単位とエチレン単位が3個連鎖する連鎖単位の、全トリアッド連鎖単位に対する存在比率であり、トリアッド分率(EEE)が高いほどエチレン単位は共重合体中においてブロック的に存在する比率が高くなる。

【0020】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体においては、エチレン単位→エチレン単位→エチレン単位と連鎖する分率(EEE)が、共重合体中の全エチレン単位含有率(C 2、単位: mol %)との間に、式 (II)

ると、共重合体の成形体の剛性および耐熱性が低下する。

【0024】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体は、プロピレンの異種結合が殆ど存在せず、エチレン単位がよりランダム的に共重合体中に結合された共重合体主鎖の連鎖構造を有する。

【0025】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ポリマー濃度0.05重量%のo-ジクロロベンゼン溶液を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりカラムとして混合ポリスチレンゲルカラム(たとえば東ソー(株)製PSKgel GMH6-HT)を使用し、135℃における測定結果に基づく。測定装置としては、たとえばGPC-150C(ウォーターズ社製)を使用することができる。

【0026】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体は、重量平均分子量(Mw)が50,000~1,500,000、好ましくは100,000~1,000,000の範囲である。重量平均分子量(Mw)が過大な場合、共重合体の熔融流動性が低下するので成形性が低下し、また過小な場合には成形体の強度が低下する。

【0027】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体の重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn)は1.2~3.8、好ましくは1.5~3.5である。この重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn)は分子量分布の尺度であり、この比(Mw/Mn)が大き過ぎると分子量分布が広くなりすぎ、共重合体を成形して得られるフィルムの低温ヒートシール性が悪化する。一方、(Mw/Mn)比

が1.2未満のプロピレン-エチレン共重合体は、本発明の技術範囲においては未だ見出されていない。

【0028】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体は、これらの構造上の特徴を有することに起因して、

$$-8.1 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -4.4 \times C_2 + 165.0 \quad (111)$$

の関係を有し、構造条件によっては式(111')

$$-7.2 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -4.9 \times C_2 + 165.0 \quad (III')$$

の関係、更には式(111'')

$$-6.3 \times C_2 + 156.0 \leq T_m \leq -5.4 \times C_2 + 165.0 \quad (11'')$$

の関係を有する。

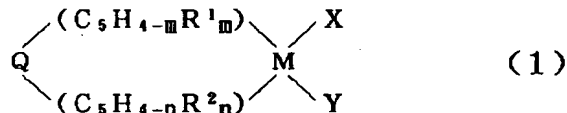
【0029】この融点は、DSC7型示差走査熱量分析計（パーキン・エルマー社製）を用いて、プロピレン-エチレン共重合体を室温から30℃/分の昇温条件下230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-20℃/分にて-20℃まで降温し、同温度にて10分間保持した後、20℃/分の昇温条件下で融解時の最大の吸熱量を示したピーク温度の値である。

【0030】本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法は、得られるプロピレン-エチレン共重合体が前記各要件を満足する方法であれば特に制限はないが、本第2発明の特定のメタロセン触媒を用いる製造方法が好適である。

【0031】本第2発明において、特定のメタロセンとしてのキラルな遷移金属化合物およびアルミノキサンを組み合わせて触媒として使用する。

【0032】メタロセンとして使用可能なものは、一般式(1)

【化3】



(式中、Mはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群から選択される遷移金属原子、XおよびYは同一または相異なる水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $(C_5H_{4-n}R^1_n)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  は、 $R^1$  および  $R^2$  が同一または相異なる炭素数1~20の炭化水素基、これらはシクロペンタジエニル環上の2個の炭素原子と結合して1以上の炭化水素環を形成していてもよくさらに炭化水素基で置換されていてもよい、またはケイ素含有炭化水素基であり、mおよびnが1~3の整数である置換シクロペンタジエニル基を表し、Qは炭化水素基、非置換シリレン基および炭化水素置換シリレン基よりなる群より選択される $(C_5H_{4-n}R^1_n)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  を架橋可能な2価の基である) で表されるキラルな遷移金属化合物である。

【0033】好ましくは、一般式(1)において、Mがジルコニウムまたはハフニウム原子、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が同一または相異なる炭素数1〜20のアルキル基、XおよびYが同一または相異なるハロゲン原子または炭化水素

プロピレン-エチレン共重合体の融点( $T_m$ )は、共重合体中の全エチレン単位含有量(C2、単位: mol%)との間に式(III)、

10 基、Qがジアルキルシリレン基であるキラルな遷移金属化合物である。

【0034】一般式(1)で表されるキラルな遷移金属化合物の具体例として、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4,5;6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-エチレンビス(2-メチルー4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエンル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエンル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエンル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエンル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエンル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエンル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエンル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエンル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエンル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエンル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエンル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエンル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエンル)(2',4',5'-トリ

メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルが挙げられる。

【0035】これらの遷移金属化合物のうち特に好ましいのは、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルである。

【0036】これらのキラルなメタロセンの合成時には非キラルな構造のメソ体メタロセンが副生する場合があるが、実際の使用に当たっては全てがキラルなメタロセンである必要はなくメソ体が混合していても差し支えない。ただし、メソ体との混合物を使用する際には、メソ体の混合量およびプロピレン-エチレン共重合活性にもよるが、メソ体から重合するアタクチックポリマーを例えば溶媒抽出等の公知の方法により除去して、得られるプロピレン-エチレン共重合が本第1発明の要件を満たすようにする場合もある。

【0037】これらのキラルなメタロセンはそのまま、アルミノキサンと組み合わせて触媒としてもよいが、微粒子状担体に担持させて用いてもよい。このような微粒子状担体としては、無機あるいは有機化合物であって、粒子径が5~300μm、好ましくは10~200μmの顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用される。

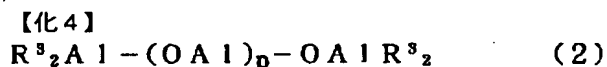
【0038】担体を使用する無機化合物としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、ZnO等およびこれらの混合物または複合化合物、たとえば、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO等が挙げられる。これらの中では、SiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするものが好ましい。

【0039】また、担体を使用する有機化合物として

は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~12のα-オレフィンの重合体または共重合体、スチレン重合体または共重合体が挙げられる。

【0040】本第2発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法において、触媒成分としてキラルな遷移金属化合物と組み合わせるアルミノキサンは、一般式(2)または(3)で表される有機アルミニウム化合物である。

【0041】



R<sup>3</sup>



R<sup>3</sup>

【0042】式中、R<sup>3</sup>は炭素数が1~6、好ましくは1~4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、2-メチル-1-プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基およびアリール基等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいのはアルキル基であり、各R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよい。pは4~30の整数であり、好ましくは6~30、特に好ましくは8~30である。

【0043】これらのアルミノキサンは1種のみでなく、2種類以上を組み合わせ使用してもよく、また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド等のアルキルアルミニウム化合物と併用することもできる。

【0044】アルミノキサンは公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には、以下の方法を例示できる。

40 (1) トリアルキルアルミニウムをトルエン、エーテル等の有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。

(2) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。

(3) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分と反応させる方法。

(4) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、エーテル等の有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。

50 (5) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミ

ニウムを混合し、結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。

(6) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法。

【0045】本第2発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法において、前記メタロセンとアルミノキサンとを組み合わせる触媒として使用するが、それぞれの触媒成分の使用量は、メタロセン中の遷移金属原子1モルに対してアルミノキサン中のアルミニウム原子が10

～100,000モル、好ましくは50～50,000モル、特に好ましくは100～30,000モルの範囲である。

【0046】本第2発明において、上記の組み合わせからなる触媒の存在下に、プロピレンとエチレンを共重合することにより本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体を製造することができるが、重合方法としては公知のプロピレン(共)重合プロセスを使用でき、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、さらに、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でプロピレンとエチレンを重合するスラリー共重合法、プロピレン自身を溶媒として用いるバルク共重合、そしてプロピレンとエチレンの共重合を気相中で実施する気相共重合法をのいずれをも採用することができる。また、共重合は連続式、回分式また半回分式のいずれの様式においても実施することができる。

【0047】プロピレンとエチレンの共重合に際して、既述の触媒は、メタロセンおよびアルミノキサンの両成分を予め不活性溶媒中で混合したものを共重合反応系に供給してもよく、また共重合反応系にメタロセンおよびアルミノキサンをそれぞれ別々に供給してもよい。更にまた、プロピレンとエチレンの本共重合に先だって、メタロセンとアルミノキサンを組み合わせた触媒に不活性溶媒中で少量の $\alpha$ -オレフィン、具体的にはメタロセン中の遷移金属1モル当たり、 $\alpha$ -オレフィンを0.001～10kg程度重合反応させて触媒を予備活性化した後、プロピレンとエチレンの本共重合を実施すること

も、最終のプロピレン-エチレン共重合体を良好な粒子形状で得ることに對して効果的である。

【0048】予備活性化に使用可能な $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2～12の $\alpha$ -オレフィン、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、特にエチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテンが好ましく用いられる。

【0049】本第2発明において、前記触媒、もしくは予備活性化された触媒の存在下に、前記重合法によって

プロピレンとエチレンとの共重合を行うが、共重合条件は通常公知のチーグラ系触媒によるプロピレン重合と同様な重合条件が採用される。すなわち、重合温度：-50～150℃、好ましくは-10～100℃、重合圧力：大気圧～7MPa、好ましくは0.2～5MPaで、プロピレンおよびエチレンを重合器内に供給し、通常1分～20時間程度共重合反応が実施される。なお、共重合に際して、従来の共重合方法と同様に分子量制御のための適量の水素を添加することができる。

【0050】プロピレンとエチレンの共重合終了後は、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経て、本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体が得られる。

【0051】本第2発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法においては、前記メタロセンおよびアルミノキサンを組み合わせた触媒の存在下に、エチレンとプロピレンとを共重合することにより、プロピレンの挿入反応においては1,2-挿入反応に制御されて異種結合をほとんど生成せず、一方、エチレンの挿入反応においてはエチレンの連続的な挿入反応が抑制されてエチレン単位がよりランダム的に共重合体中に結合する。

【0052】その結果、本第2発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法においては、エチレン単位のよりランダム的な結合を支持する単量体連鎖、極めて少ないプロピレン単位の異種結合量および狭い分子量分布を有する、本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体が得られる。

【0053】本第3発明の成形品においては、本第1発明のプロピレン-エチレン共重合体に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合し、パウダー状態のまま、或いは、熔融混練機を用いて190～350℃の温度において20秒～30分間程度加熱熔融混練後、さらに粒状に切断してペレット状態にし、成形材料として供する。

【0054】成形法としては、各種公知のポリプロピレンの成形法、例えば射出成形、押し出し成形、発泡成形、中空成形等を採用することができ、またこれらの方法により、各種工業用射出成形部品、各種容器、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品を得ることができる。

【0055】

【実施例】本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

1) プロピレン-エチレン共重合体の製造  
実施例1

傾斜羽根を備えた内容積100dm<sup>3</sup>の攪拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内にn-ヘキサン50dm<sup>3</sup>、メチルアルミノキサンのトルエン溶

液(東ソーアクソ社製、商品名:MMAO、濃度:  $2 \text{ mol/dm}^3$ )をA1原子換算で  $2.0 \text{ mol}$ 、およびメタロセンとしてキラルなジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド  $0.09 \text{ mmol}$ とメソ体であるジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 3', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド  $0.01 \text{ mmol}$ との混合物をトルエン  $0.5 \text{ dm}^3$ と共に  $20^\circ\text{C}$ の温度で投入した。

【0056】続いて、重合器内を  $45^\circ\text{C}$ に昇温した後、プロピレン  $93.9 \text{ mol}\%$ 、エチレン  $6.0 \text{ mol}\%$ および水素  $0.1 \text{ mol}\%$ からなる混合気体を  $8 \text{ dm}^3/\text{分}$ の供給速度で連続的に重合器内に供給すると共に、重合器内の温度を  $45^\circ\text{C}$ に保持し、圧力を  $0.4 \text{ MPa}$ に保つように重合器内の気相部に存在する混合気体の一部を重合器内の気相部に別途取り付けられた井から重合器外に連続的に排出しつつ、プロピレンとエチレンの共重合を4時間行った。

【0057】重合反応終了後、未反応のプロピレン、エチレンおよび水素を重合器内から放出し、2-プロパノール  $3 \text{ dm}^3$ を重合器内に投入し、 $30^\circ\text{C}$ において10分間攪拌して触媒を失活させた。引き続いて塩化水素水溶液(濃度:  $12 \text{ mol/dm}^3$ )  $0.2 \text{ dm}^3$ およびメタノール  $8 \text{ dm}^3$ を添加し、 $60^\circ\text{C}$ において30分間処理した。処理終了後、攪拌を止めて重合器下部から水相部分を除き、同量の塩化水素水溶液とメタノールを添加し同様な操作を繰り返した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液(濃度:  $5 \text{ mol/dm}^3$ )  $0.02 \text{ dm}^3$ 、水  $2 \text{ dm}^3$ およびメタノール  $2 \text{ dm}^3$ 添加し、 $30^\circ\text{C}$ において10分間攪拌処理した。処理後に攪拌を止めて重合器下部から水相部分を除いた後、さらに水  $8 \text{ dm}^3$ を加え  $30^\circ\text{C}$ において10分間攪拌処理し、水相部分を除去する操作を2回繰り返した後、重合体スラリーを重合器から抜き出し、濾過、乾燥して得られたプロピレン-エチレン共重合体  $2.4 \text{ kg}$ を、実施例1の評価試料とした。

#### 【0058】実施例2

重合溶媒として実施例1で用いたn-ヘキサンの代わりにトルエン  $50 \text{ dm}^3$ を用い、重合器内に供給する混合気体の組成をプロピレン  $90.5 \text{ mol}\%$ 、エチレン  $9.5 \text{ mol}\%$ および水素  $0$ とし、かつ重合温度を  $30^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同一の条件でプロピレン-エチレン共重合体を製造し、実施例2の評価試料を得た。

#### 【0059】実施例3

重合器内に供給する混合気体の組成をプロピレン  $96.8 \text{ mol}\%$ 、エチレン  $3.2 \text{ mol}\%$ 、水素  $0$ とし、かつ重合温度を  $50^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同一の条件でプロピレン-エチレン共重合体を製造し、実施例3の評価試料を得た。

#### 【0060】実施例4

重合溶媒として実施例1で用いたn-ヘキサンの代わりにトルエン  $50 \text{ dm}^3$ を用い、かつ重合器内に供給する混合気体の組成をプロピレン  $84.8 \text{ mol}\%$ 、エチレン  $15.1 \text{ mol}\%$ および水素  $0.1 \text{ mol}\%$ とした以外は実施例1と同一の条件でプロピレン-エチレン共重合体を製造し、実施例4の評価試料を得た。

#### 【0061】実施例5

メタロセンとしてキラルなジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド  $0.09 \text{ mmol}$ とメソ体であるジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 3', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド  $0.01 \text{ mmol}$ の混合物を用い、かつ重合器内に供給する混合気体の組成をプロピレン  $91.1 \text{ mol}\%$ 、エチレン  $8.8 \text{ mol}\%$ および水素  $0.1 \text{ mol}\%$ とした以外は実施例4と同一の条件でプロピレン-エチレンの共重合および共重合体の精製を実施した後、共重合体を含有した溶媒部を重合器から抜き出した。

【0062】抜き出した溶媒中に共重合体全量が溶解していたので、この溶液を溶媒減圧留去装置に仕込み、減圧下、 $70^\circ\text{C}$ においてトルエンの  $95\%$ を留去した後、 $25^\circ\text{C}$ に冷却してメタノール  $20 \text{ dm}^3$ を投入して共重合体を析出させ、濾過および乾燥を行い、プロピレン-エチレン共重合体を製造し、実施例5の評価試料を得た。

#### 【0063】比較例1

実施例1で用いた触媒(メタロセンとメチルアルミノキサン)の代わりに、塩化マグネシウム担持型チタン触媒成分をTi換算で  $0.28 \text{ mmol}$ 、トリエチルアルミニウムを  $80 \text{ mmol}$ および触媒の第三成分としてジイソプロピルジメトキシシラン  $8 \text{ mmol}$ を組み合わせた触媒を用い、重合器にプロピレンとエチレンの混合気体を供給する前に水素  $0.5 \text{ mol}$ を重合器に仕込み、引き続いて未反応混合気体を重合器外に排出することなく、重合圧力を  $0.69 \text{ MPa}$ に保持できる供給速度で、プロピレン  $93.4 \text{ mol}\%$ およびエチレン  $6.6 \text{ mol}\%$ の組成からなる混合気体を2時間重合器に供給し、かつ重合温度を  $60^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様に処理して、プロピレン-エチレン共重合体を製造し、比較例1の評価試料を得た。

#### 【0064】比較例2

メタロセンとしてキラルなrac-エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド  $0.09 \text{ mmol}$ とメソ体であるmeso-エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド  $0.01 \text{ mmol}$ の混合物を用いた以外は、実施例1と同一の条件でプロピレンとエチレンの共重合および共重合体の精製工程を実施した。共重合体を含有した溶媒部を重合器から抜き出したところ、共重合体全量が溶媒中に溶解していたので、以後は実施例5と同様に溶媒の減圧留去、メタノール投入による共重合体の析出、濾過、乾燥を行い、プロピレン-エチレン共重合体を得、比較例

2 の評価試料とした。

【0065】2) プロピレン-エチレン共重合体の物性評価

実施例 1 ~ 5 ならびに比較例 1 および 2 で得られた各評価試料について、下記の物性を測定した。評価結果を表 1 に示す。

【0066】a) 全エチレン単位含有率： $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルにより測定。(単位：mol%)

b) トリアッド分率(PEP)：共重合体主鎖中の 3 個のモノマー連鎖単位(トリアッド)が、「プロピレン単位→エチレン単位→プロピレン単位」の連鎖である分率、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルにより測定。

c) トリアッド分率(EEE)：共重合体主鎖中の 3 個の

番 号	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
全エチレン含有率(mol%)	3.22	4.41	2.05	7.14	14.3	6.50	4.88
トリアッド分率(PEP)( $\times 10^{-2}$ )	2.78	3.69	1.66	5.70	10.44	4.60	4.00
トリアッド分率(EEE)( $\times 10^{-2}$ )	0.00	0.06	0.00	0.12	0.34	0.40	0.06
$\alpha, \beta$ -メチレン炭素数比率 $N_{\alpha\beta}$ (mol%)	0.07	0.07	0.07	0.08	0.20	<0.01	1.41
重量平均分子量(Mw)( $\times 10^{-4}$ )	18.9	90.0	18.5	35.3	7.2	19.0	25.8
平均分子量比(Mw/Mn)	2.3	2.8	2.2	1.7	2.2	4.1	2.0
融 点 (Tm)( $^{\circ}\text{C}$ )	139.7	137.4	150.0	116.1	115.3	139.5	109.5

【0068】3) プロピレン-エチレン共重合体成形品の射出成形

実施例 6

実施例 1 で得られたプロピレン-エチレン共重合体 100 重量部に、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン 0.1 重量部、およびステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を混合した。この混合物を押出温度 230 $^{\circ}\text{C}$ に設定されたスクリー径 4.0mm の単軸押出造粒機を用いて押出して共重合体ペレットを得た。得られたペレットを射出成形機で熔融樹脂温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 50 $^{\circ}\text{C}$ で射出成形して JIS 形のテストピースを作製した。

【0069】比較例 3

比較例 1 で得られたプロピレン-エチレン共重合体を用いた以外は、実施例 6 と同一の条件で処理して JIS 形のテストピースを作製した。

【0070】4) 成形品の耐熱性評価

実施例 6 および比較例 3 で作製したテストピースを、相対湿度 50%、室温 23 $^{\circ}\text{C}$ の室内に 72 時間放置した

モノマー連鎖単位(トリアッド)が、「エチレン単位→エチレン単位→エチレン単位」の連鎖である分率、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルにより測定。

d) 全プロピレン単位含有量(C3)に対する全  $\alpha, \beta$ -メチレン炭素数の比率( $N_{\alpha\beta}$ )： $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルにより測定。(単位：mol%)

e) 重量平均分子量(Mw)：GPC により測定。

f) 数平均分子量(Mn)：GPC により測定。

g) 融点(Tm)：GPC により測定。(単位： $^{\circ}\text{C}$ )

【0067】

【表 1】

後、JIS K 7207 に準拠して、45.1 N/cm $^2$  の曲げ応力下でのたわみ温度(HDT)(単位： $^{\circ}\text{C}$ )を測定し耐熱性を評価した。実施例 6 および比較例 3 のテストピースのたわみ温度(HDT)は、それぞれ 101 $^{\circ}\text{C}$  および 95 $^{\circ}\text{C}$  であった。たわみ温度(HDT)が高いほど耐熱性が良好なことを示している。

【0071】5) プロピレン-エチレン共重合体フィルム

実施例 7

実施例 1 で得られたプロピレン-エチレン共重合体 100 重量部に、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト 0.1 重量部、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン 0.05 重量部、およびステアリン酸カルシウム 0.08 重量部を混合した。この混合物を押出温度 230 $^{\circ}\text{C}$ に設定されたスクリー径 4.0mm の単軸押出造粒機を用いて押出し共重合体ペレットを得た。得られたペレットについて、熔融押し出し温度 210 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却ロール温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 、およびライン速度 20 m/分の条件で T ダイ法により厚さ 25  $\mu\text{m}$ 、幅 3

0.0mmのフィルムを製膜した。

#### 【0072】比較例4

比較例1で得られたプロピレン-エチレン共重合体を用いた以外は実施例7と同一の条件で処理し、Tダイ法により厚さ25 $\mu$ m、幅300mmのフィルムを製膜した。

#### 【0073】6) フィルムの評価試験

実施例7および比較例4で製膜したフィルムについて、下記の方法によりヒートシール温度およびヤング率(縦方向:MD、横方向:TD)を測定した。

【0074】a) ヒートシール温度:フィルムを熱傾斜式シール温度測定機(東洋精機(株)製)により、シール圧0.098MPa、シール時間1秒間の条件下でヒートシールを行う。次にヒートシールされたフィルムを幅15mmに切断し、ヒートシール部分が中央にくるようにして、引張り速度300mm/分の条件で引張り試験を行い、破断時の応力をフィルムのヒートシール強度とし、ヒートシール強度が0.027MPa/15mmとなるのに必要なヒートシール温度(単位:℃)を測定。

【0075】b) ヤング率:ASTM D882に準拠してMD(縦方向)/TD(横方向)の引張強度(単位:N/mm<sup>2</sup>)を測定。

【0076】実施例7および比較例4で製膜したフィルムのヒートシール温度およびヤング率の測定結果は下記のとおりであった。

【表2】

	ヒートシール温度 (℃)	ヤング率(N/mm <sup>2</sup> )	
		MD(縦方向)	TD(横方向)
実施例7	135	550	560
比較例4	141	530	540

ヒートシール温度は低い方が、省エネルギーの観点から工業的生産上、有利であることを、ヤング率は高いほど剛性が高いことを示す。

#### 【0077】

【発明の効果】本発明のプロピレン-エチレン共重合体は、実施例の表1に示すように、プロピレンの挿入反応による異種結合がほとんど存在せず、エチレン単位がよりランダム的に結合した、かつ分子量分布の狭い共重合体である。その結果、本発明のプロピレン-エチレン共重合体を成形材料とした成形品は、チタン触媒を使用する従来技術で製造された同じ融点を有するプロピレン-

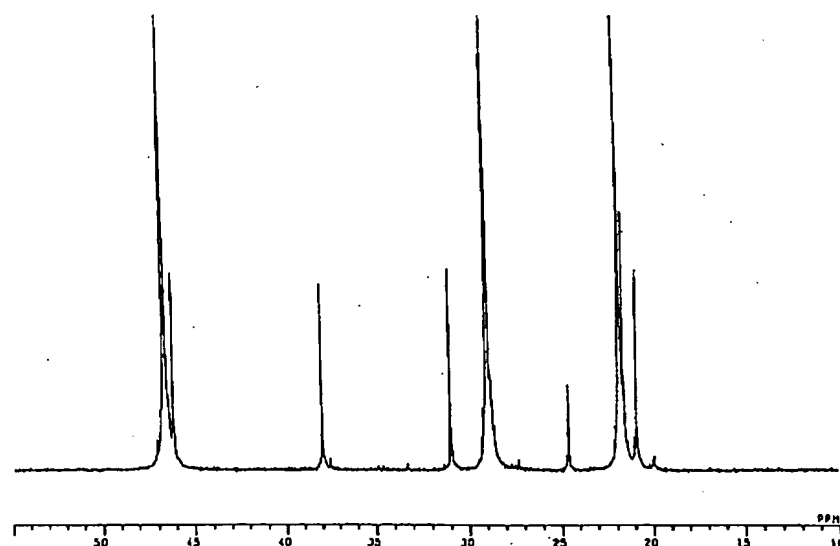
エチレン共重合体の成形品に比較して、射出成形品においては良好な耐熱性を、またフィルムにおいては良好な剛性と優れた低温ヒートシール性を有しており、従来のプロピレン-エチレン共重合体では限定されていた用途分野を広げることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明のプロピレン-エチレン共重合体の<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトル。

【図2】本発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法のフローシート。

【図1】



【図2】

